

PUB-NO: DE019700368A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 19700368 A1

TITLE: Preparation of drinks, e.g. coffee,  
fruit tea, fruit juice etc. enriched with divalent  
iron

PUBN-DATE: July 9, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAKUBOWICZ, LYDIA DR ING	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAKUBOWICZ LYDIA DR ING	DE

APPL-NO: DE19700368

APPL-DATE: January 8, 1997

PRIORITY-DATA: DE19700368A ( January 8, 1997) ,  
DE19628575A ( July 16, 1996)

INT-CL (IPC): A23L002/52, C02F001/68 , A23F003/34 ,  
A23F005/42

EUR-CL (EPC): A23F005/42 ; A23F003/34, A23L002/52

ABSTRACT:

CHG DATE=19990905 STATUS=C>A method for the preparation of drinks based on drinking, spring, table or mineral water, which contain divalent iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ions, comprises dissolving a divalent (in)organic iron salt in the water part of the drink, eg. black coffee, fruit teas, drinking water/fruit juice mixture or pop, or in the water itself, to give an  $\text{Fe}^{2+}$  cation

concentration of 0.1-20 (preferably 2-10) mg/l. The stability of the  $\text{Fe}^{2+}$  ions in the drink is guaranteed by one of the following methods : (1) ensuring that the water (part) in which the salt is dissolved has a pH of 2-5 (3-4), or by dissolving at least one acid (preferably edible acids such as citric acid, gluconic acid or phosphoric acid) in the water (part) before the salt is added ; (2) dissolving a powdered mixture of the salt with citric acid and (fruit) sugar or sweetener optionally containing ascorbic acid and calcium, magnesium and/or potassium carbonate in the water (part); (3) addition of a concentrated aqueous solution of the salt to the water (part) with an edible acid. Citric acid is used for the preparation of fruit-flavoured lemonade-type drinks (eg. orangeade) and phosphoric acid is used for the preparation of "Coca-Cola" (RTM). Powdered mixtures of divalent iron salts and edible acids without sugar, optionally containing ascorbic acid (and if drinking water is being used, optionally containing calcium, magnesium and/or potassium carbonates) or concentrates containing these mixtures can be added directly to the water (part) in order to make the drinks. For the preparation of coffee or fruit tea, portions of crushed or powdered mixtures of a divalent iron salt with citric acid are mixed with the drink components which are at least partially soluble in hot or cold water and the mixture is dissolved in the drinking water part of the drink. The preparation of orangeade or "Coca-Cola" (RTM) comprises mixing a concentrated divalent iron salt/citric acid or phosphoric acid mixture solution with the drink ingredients, or the drinks can be made using drinking or mineral water with the corresponding  $\text{Fe}^{2+}$  ion concentration. "Coca-Cola" (RTM) and fruit nectar drinks contain increased  $\text{Fe}^{2+}$  ion

concentrations of 70-100 and  
40-70 mg/l respectively without any effect on their taste.



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 00 368 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 23 L 2/52**  
C 02 F 1/68  
A 23 F 3/34  
A 23 F 5/42

②① Aktenzeichen: 197 00 368.0  
②② Anmeldetag: 8. 1. 97  
④③ Offenlegungstag: 9. 7. 98

DE 197 00 368 A 1

⑦① Anmelder:  
Jakubowicz, Lydia, Dr.-Ing., 67346 Speyer, DE

⑥① Zusatz zu: 196 28 575.5

⑦② Erfinder:  
gleich Anmelder

⑤④ Verfahren zur Herstellung von allgemein zugänglichen stabile Fe<sup>2+</sup>-Kationen enthaltenden wäßrigen Getränken

⑤⑦ Die Zusatzanmeldung umfaßt weitere Modifikationen zwecks Vereinfachung der gewerblichen Nutzbarmachung der Erfindung beim Produzenten und Verbraucher, die auf der Einführung von pulverförmigen Fe-(II)-Salz-Lebensmittelsäure(n)-Gemischen, günstig Fe-(II)-Salz-Zitronensäure-Gemischen mit eventuellem Ascorbinsäurezusatz (beziehungsweise von konzentrierten Fe-(II)-Salz-Säure(n)-Lösungen mit Zitronensäure oder Phosphorsäure) mit entsprechender Zusammensetzung in die Grundstoffe zur Getränkeherstellung, wie in Wasser löslicher und teilweise löslicher schwarzer Kaffee, lösliche Früchte-teepulver, zerkleinerte Früchte-teegemische (beziehungsweise in den Orangen- oder Coca-Cola®-Limonaden-grundstoff), aus denen nach Auflösen in Mineralwasser, kaltem oder heißem Trinkwasser Fe<sup>2+</sup>-Kationen enthaltende Getränke gewonnen werden, wie auch auf der Einführung der Fe-(II)-Salz-Lebensmittelsäure(n)-Gemische in wäßrige Fruchtsaftgetränke, Mineralwässer oder Trinkwasser beruhen, wobei für Nektare und Coca-Cola® der Grenzwert von 20 mg Fe<sup>2+</sup>/l bis auf 70-100 mg Fe<sup>2+</sup>/l überschritten werden kann.

DE 197 00 368 A 1

Der Gegenstand der Zusatzanmeldung sind weitere Modifikationen für das "Verfahren zur Herstellung von allgemein zugänglichen stabile  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltenden wäßrigen Getränken".

- 5 Das Wesentliche der Patentanmeldung ist die Erreichung eines stabilen  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationengehalts (0,1–20 mg/l) im Trinkwasser, sowie in verschiedenen im Handel erhältlichen Mineralwässern, wie auch in anderen allgemein zugänglichen wäßrigen Getränken (z. B. in schwarzem Kaffee, Früchtetees, Wasser-Fruchtsaftgemischen, Limonaden), die hauptsächlich auf Trink- oder Mineralwasserbasis hergestellt werden, durch Zugabe in diese, vor oder bei der Einführung in die Getränke eines Fe-(II)-Salzes, von Säure(n), günstig von Lebensmittelsäuren wie Citronensäure und Gluconsäure, eventuell mit Ascorbinsäurezusatz, bis zu einem pH-Wert 2–5, optimal 3–4. Bei der Coca-Cola®-Limonade-Herstellung wird als Säuerungsmittel Phosphorsäure angegeben. Die Menge der zu der Wasserbasis zugefügten Säure(n) hängt vom Hydrogencarbonatgehalt der angewandten Wassersorte und des angewandten Säureüberschusses ab. Durch die Ansäuerung wird bei der Einführung eines anorganischen oder organischen Fe-(II)-Salzes in die Wasserbasis das Ausscheiden aus dieser eines braunen Niederschlags von dreiwertigem Eisenoxidhydrat vermieden, wofür hauptsächlich die im Wasser
- 10 enthaltenen Hydrogencarbonatanionen und eine kleine Menge im Wasser gelösten Sauerstoffs verantwortlich sind. Im sauren Medium entsteht aus dem  $\text{HCO}_3^-$  freie Kohlensäure. Das  $\text{HCO}_3^-$  wird durch die Anionen der eingeführten Säure(n) ersetzt.

- Das Fe-(II)-Salz wird alternativ individuell, mit vorheriger Säurezugabe, in der Wasserbasis der Getränke gelöst, oder als Citronensäure-Fe-(II)-Salz-Zucker-oder Fruchtzucker-Süßstoff-Gemisch, das zusätzlich Ascorbinsäure und Carbonate des Calciums oder/und Magnesiums oder/und des Kaliums enthalten kann, im wäßrigen Getränk gelöst, oder es
- 20 wird als konzentrierte Lösung der Lebensmittelsäure(n) mit einer berechneten Menge eines Fe-(II)-Salzes in die Wasserbasis oder das wäßrige Getränk eingeführt, wonach, unabhängig von der angewandten Modifikation, die  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen im Getränk stabil bleiben. Durch die Einführung in die untersuchten Getränke optimal von 2–10 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l wurde ihr Geschmack nicht beeinträchtigt.

- 25 Im Rahmen zusätzlicher Forschungen wurde festgestellt, daß noch weitere Modifikationen des "Verfahrens zur Herstellung von allgemein zugänglichen stabile  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltenden wäßrigen Getränken" möglich sind. Es wurden Vereinfachungen bei der gewerblichen Nutzbarmachung der Erfindung durch den Produzenten wie auch beim Verbraucher angestrebt und erzielt, was einen weiteren Fortschritt bedeutet.

- Als Vereinfachung des Verfahrens wird an Stelle der großen Menge des Zucker-Citronensäureevtl. Ascorbinsäure-Fe-(II)-Salzgemisches günstiger ein Gemisch der Bestandteile ohne Zucker vorbereitet. Außer der Citronensäure und eventuell Ascorbinsäure als Säurekomponent(en) kann das Säure(n)-Fe-(II)-Salz-Gemisch ohne Zucker auch andere in Pulverform auftretende Lebensmittelsäuren wie z. B. Weinsäure oder den Ausgangsstoff für die Gluconsäure, das Gluconolacton, ein weißes Pulver, das leicht im wäßrigen Medium zu Gluconsäure hydrolysiert, enthalten. Es können auch Gemischkombinationen der höher genannten pulvrigen Säurekomponenten, eventuell auch mit Ascorbinsäure, mit Zusatz einer berechneten Menge eines Fe-(II)-Salzes, für entsprechende wäßrige Getränke hergestellt und angewandt werden. Das in pulvriger Form vorliegende Säure(n)-Fe-(II)-Salzgemisch, dessen Zusammensetzung vom Hydrogencarbonatgehalt in der angewandten Wassersorte, sowie vom gewünschten  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationengehalt im fertigen Getränk, abhängig ist, wird in berechneter Menge mit den fein zerkleinerten Substanzen, aus denen die Getränke hergestellt werden, wie in Wasser löslichem Kaffee- oder Früchteteepulver, sowie auch mit nur teilweise löslichem Kaffee- oder fein zerkleinerten Früchteteesorten innig vermischt und beim Produzenten portioniert. Die löslichen Teepulver enthalten auch Zucker und andere Zusätze. In portionierter Form werden die Mischungen dem Verbraucher angeboten, der die nun  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltenden Getränke wie bisher, durch Auflösen der Portion in einer bestimmten Wassermenge, heiß oder kalt, oder durch Übergießen von Aufgußbeuteln mit heißem Wasser, herstellt. Teilweise unlösliche Kaffee- oder Früchteteeportionen können über einen Trichter gefiltert werden.

- 45 Alternativ wird die Portion des teilweise löslichen Kaffee- oder Früchtetee- oder Früchtetee-Gemisches mit Zusatz einer entsprechenden Menge von Citronensäure und einer entsprechenden Menge eines anorganischen oder organischen Fe-(II)-Salzes, in ein für Kaffee- und Teeherstellung Glasgefäß neuer Konstruktion mit einer von oben nach unten verschiebbaren dichten Siebvorrichtung, eingeführt und mit heißem Wasser übergossen. Nach Herunterschieben der Siebvorrichtung auf den Boden des Gefäßes, mit besserer Ausbeute als aus Aufgußbeuteln, wird in kurzer Zeit das  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltende
- 50 Kaffee- oder Früchteteegetränk erhalten, das beliebig gesüßt werden kann. Im Rahmen der Forschungen wurde auf dem Gefäß eine Volumeneinteilung für 1/4 l, 1/2 l, 3/4 l und 1 l Getränk angebracht.

Der aus dem Gefäß erhaltene eisenhaltige Früchtetee eignet sich nach dem Erkalten auch als Eistee, ein beim Verbraucher beliebtes Getränk.

- Die Fe-(II)-Salz-Säuregemische können auch in der Wasserbasis selbst (z. B. Mineralwasser) beim Produzenten gelöst werden, wonach aus der angesäuerten (pH optimal ca. 3,5)  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltenden Wasserbasis durch weitere Zusätze (Zucker, Säfte u. a.) beim Verbraucher schmackhafte Getränke hergestellt werden können.

- Für Trinkwasser kann das Säure(n)-Fe-(II)-Salz-Gemisch noch neben Ascorbinsäure (Vitamin C) auch zusätzlich Carbonate des Calciums oder/und Magnesiums oder/und Kaliums mit einer entsprechend größeren Citronensäuremenge, die für deren Auflösung im wäßrigen Medium mit  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung nötig ist, enthalten.

- 60 Die Anwendung konzentrierter wäßriger Fe-(II)-Salz-Lösungen in Säure(n) ist weiterhin sinnvoll, vor allem bei der Limonadenherstellung mit flüssigen Säuren, wie z. B. bei der Coca-Cola-Herstellung mit Phosphorsäure als Säuerungsmittel. Konzentrierte Fe-(II)-Salz-Citronensäurelösungen, aber mit einem pH-Wert 3–3,5, können für die Einführung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen in Limonadengrundstoffe auch weiterhin Anwendung finden.

- Für die Hersteller  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltender Orangenlimonaden (bisher nach P8362009 durch Auflösen in der angesäuerten Wasserbasis der Limonade mit einem pH-Wert von ca. 3,5 einer bestimmten Menge eines Fe-(II)-Salzes, vor dem Versetzen mit Kohlensäure), ist nämlich die Einführung von stabilen  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen schon in den dickflüssigen Limonadengrundstoff, eines wäßrigen Orangenkonzentrats mit Citronensäure, Zucker oder/und Süßstoff, sowie mit Farbstoff, von Interesse. Es wurde festgestellt, daß die Einführung stabiler  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen in den Limonadengrundstoff für

Orangenlimonaden (20 g/l Fertiggetränk) möglich ist, wenn mit diesem eine klare ca. 3 bis 10%-ige wäßrige Lösung eines Fe-(II)-Salzes (z. B. Fe-Gluconat) mit Citronensäure (pH-Wert 3-3,5) in minimaler Menge 6,8-13,6 bis 45,3 ml/kg Limonadengrundstoff für 50 l Fertiggetränk mit einem Gehalt von 5-10 mg Fe<sup>2+</sup>/l vermischt und darin gelöst wird. Der Fe<sup>2+</sup>-Kationen enthaltende Limonadengrundstoff wird dann nur noch zusätzlich mit Wasser entsprechend verdünnt und mit CO<sub>2</sub> versetzt. Die fertige Limonade enthält den gewünschten Gehalt an stabilen Fe<sup>2+</sup>-Kationen. Wenn als Wasserbasis Mineralwasser an Stelle von Trinkwasser mit einem höheren HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Anionengehalt angewandt wird, müssen durch den Limonadenproduzenten noch zusätzliche Mengen von Citronensäure hinzugefügt werden, um den optimalen pH-Wert von 3,5 in der Limonade zu erzielen.

Da der Limonadengrundstoff für Orangenlimonaden eine konzentrierte wäßrige Lösung von Citronensäure, Zucker und evtl. Süßstoff, Orangenkonzentrat und eines Farbstoffs darstellt, ist die Einführung der Fe<sup>2+</sup>-Kationen im Rahmen der Limonadengrundstoffherstellung auch möglich. In dem Wasseranteil wird nach dem Einführen der Citronensäure (ca. 550 g/10 kg Limonadengrundstoff für 500 l Limonade auf Trinkwasserbasis) zusätzlich eine entsprechende Menge, abhängig vom gewünschten Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt in der fertigen Limonade, eines Fe-(II)-Salzes, gelöst. 6,8-20,4 g FeSO<sub>4</sub> (20-60 g Fe-Gluconat) in 10 kg Limonadengrundstoff für 500 l Limonade entspricht 5-15 mg Fe<sup>2+</sup>/l Limonade. Noch einfacher ist die Einführung an Stelle von nur Citronensäure in den Limonadengrundstoff, die gemeinsame Einführung eines Citronensäure-Fe-(II)-Salz-Gemisches entsprechender Zusammensetzung, die vom gewünschten Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt in der fertigen Orangenlimonade abhängig ist.

Bei der Herstellung von Fe<sup>2+</sup>-Kationen enthaltenden Zitronenlimonaden ist der bisher angewandte technologische Prozeß (Zugabe einer bestimmten Menge von Citronensäure, abhängig von der angewandten Wasserbasis, Zucker und Zitronenessenz in Trink- oder Mineralwasser mit einem pH-Wert der fertigen Limonade von ca. 3,5) weiterhin sinnvoll, mit dem Unterschied, daß in der angesäuerten Wasserbasis der Limonade, vor der zusätzlichen Versetzung mit CO<sub>2</sub>, übereinstimmend mit der Patentanmeldung P8362009 ein Fe-(II)-Salz, günstig FeSO<sub>4</sub>, gelöst wird. Alternativ kann auch nach dem Auflösen günstig der Hauptmenge der Citronensäure in der Wasserbasis, die restliche Menge der Citronensäure oder die Gesamtmenge als Citronensäure-Fe-(II)-Salz-Gemisch mit berechneter Zusammensetzung, abhängig vom gewünschten Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt in der fertigen Limonade, in der Wasserbasis der Limonade gelöst werden. Es wurde aber unverhofft festgestellt, daß auch für die Produktion von eisenhaltigen Zitronenlimonaden die Herstellung eines Limonadengrundstoffes, einer wäßrigen Emulsion, die Citronensäure, Fe-(II)-Sulfat, einen Teil des in die Zitronenlimonade eingeführten Zuckers oder/und Fruchtzuckers, sowie die Zitronenessenz (1 ml für 1 Liter Limonade) enthält, möglich ist.

Ähnlich wie bei der Produktion eisenhaltiger Orangenlimonaden auf Trinkwasserbasis wird diese Emulsion (20-40 g/l Fertiggetränk, abhängig von der Art der Süßung) bis zu einem Volumen von 1 Liter Limonade, eventuell mit gleichzeitiger Zugabe der fehlenden Zuckermenge, nur noch mit Wasser verdünnt und danach mit Kohlensäure versetzt. Bei der Anwendung von Mineralwässern als Wasserbasis mit einem höheren als im Trinkwasser HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Gehalt ist auch ein entsprechender Zusatz der fehlenden Citronensäure bis zum optimalem pH-Wert 3,5, nötig.

Im Rahmen weiterer Forschungen für den Herstellungsprozeß von Fe<sup>2+</sup>-Kationen enthaltender Coca-Cola® Limonade sowie für im Handel erhältliche Nektargetränke, wurde außerdem unverhofft festgestellt, daß in diesen Getränken der in P8362009 angegebene Grenzwert von 20 mg/l Fe<sup>2+</sup>, weit überschritten werden kann. Für Coca-Cola® beträgt der Grenzwert, bei dem schon eine deutliche Geschmacksbeeinträchtigung festgestellt wurde, ca. 80-100 mg Fe<sup>2+</sup>/l Coca-Cola®, für Nektargetränke ca. 70 mg Fe<sup>2+</sup>/l Getränk, was den Einsatz dieser Getränke auch für mit Blutarmut betroffene Personengruppen ermöglicht. Für den Normalverbraucher wird aber weiterhin ein optimaler Gehalt an Fe<sup>2+</sup>-Kationen bis zu maximal 10-20 mg Fe<sup>2+</sup>/l der Getränke empfohlen, da, wie bekannt, die Überführung von entsprechenden Bestandteilen z. B. aus Medikamenten in die Blutbahn bedeutend erleichtert wird, wenn diese in löslicher und nicht in Drageeform vorliegen. Der tägliche Bedarf an Fe<sup>2+</sup>-Kationen beträgt für Risikogruppen, wie Blutspender, menstruierende Frauen, Senioren, ca. 1,8 mg, der mit der täglichen Nahrung nicht gedeckt wird. Der zusätzliche Genuß von Getränken der Patentanmeldung P8362009 mit einem optimalen Gehalt bis 10 mg Fe<sup>2+</sup>/l ist ausreichend, was mit Messungen des Hämoglobingehalts beim Patentanmelder vor und nach längerem Genuß von Getränken mit einem Gehalt bis 10 mg Fe<sup>2+</sup>/l verschiedener Getränke bestätigt wurde.

Im technologischen Prozeß der Coca-Cola® Herstellung kann eine entsprechende Menge eines Fe-(II)-Salzes, optimal FeSO<sub>4</sub>, in der mit Phosphorsäure angesäuerten Limonade, vor der Versetzung mit Kohlensäure, übereinstimmend mit P8362009, beim Limonadenproduzenten zusätzlich gelöst werden, um Fe<sup>2+</sup>-Kationen enthaltende Coca-Cola® Limonade zu erhalten.

Bei Anwendung eines konzentrierten Limonadengrundstoffes auch bei der Herstellung von Coca-Cola® (ein konzentriertes wäßriges Gemisch von Phosphorsäure, Zucker, Farbstoff Zuckerkulör Aroma, Koffein, das nur noch mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure versetzt werden muß), können schon beim Grundstoffhersteller in diesen Grundstoff ohne Bedenken zusätzlich Fe<sup>2+</sup>-Kationen (als wäßrige Lösung von FeSO<sub>4</sub> mit Phosphorsäure), ähnlich wie beim Orangenlimonadengrundstoff, eingeführt werden, denn es wurde festgestellt, daß mit Phosphorsäure angesäuerte FeSO<sub>4</sub>-Lösungen verschiedener Konzentration farblose, glasklare, stabile Lösungen darstellen. Die Einführung der Fe<sup>2+</sup>-Kationen im Rahmen der Herstellung des Konzentrats ist auch möglich, wenn an Stelle nur der Phosphorsäure bestimmter Konzentration Lösungen eines Fe-(II)-Salzes, optimal FeSO<sub>4</sub>, in dieser Phosphorsäure angewandt werden, wobei die Konzentration des FeSO<sub>4</sub> in dieser Lösung vom gewünschten Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt in der fertigen Coca-Cola® Limonade abhängig ist.

Eine andere Möglichkeit ist die Anreicherung des eingeführten Zuckers mit einer entsprechenden Menge eines Fe-(II)-Salzes, optimal FeSO<sub>4</sub>, wonach das Zucker Fe-(II)-Salz-Gemisch, anstatt des reinen Zuckers im mit der Phosphorsäure angesäuerten Wasseranteil des Limonadengrundstoffes gelöst wird.

Mit den nachfolgenden Zahlenbeispielen wird im Detail gezeigt, worauf der weitere Fortschritt der Zusatzanmeldung zur Erfindung P 8362009 beim Produzenten und beim Verbraucher beruht.

1. Proben mit Mineralwasser-Heilwasser "Hirschquelle" Dieses Mineralwasser charakterisiert sich durch einen hohen  $\text{Ca}^{2+}$  (215,5 mg/l),  $\text{Mg}^{2+}$  (36,48 mg/l) und  $\text{K}^+$  (15,5 mg/l) Gehalt. Ein zusätzlicher Gehalt von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen würde seinen gesundheitlichen Wert weiter erhöhen. Der  $\text{HCO}_3^-$  Gehalt in diesem Mineralwasser beträgt 1314 mg/l. Der theoretische Verbrauch an Citronensäure für die Bindung von  $\text{HCO}_3^-$  beträgt 1378,6 mg/l, mit einem kleinen Überschuß 1,1 g/0,75 l Flascheninhalt.

Aus dem  $\text{HCO}_3^-$  entsteht nach Zugabe von 1,1 g Citronensäure/0,75 l zusätzlich 0,36 l  $\text{CO}_2$ .

An Stelle von 1,1 g reiner Citronensäure wurde ein Gemisch 0,4 g reiner Citronensäure mit 0,7 g eines Citronensäure- $\text{FeSO}_4$ -Gemisches (hergestellt aus 49,5 g eines feinen Citronensäurepulvers mit 0,5 g im Mörser zerriebenem chemisch reinem  $\text{FeSO}_4$ ), darin 7 mg  $\text{FeSO}_4$ , was einem Gehalt von ca. 3,4 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l Getränk entspricht, angewandt. Nach dem Auflösen dieses Gemisches im Flascheninhalt betrug der pH-Wert 4,5. Der pH-Wert wurde danach auf ca. 4 weiter erniedrigt durch weiteres Auflösen freier Säurekomponenten:

1.1 0,5 g Citronensäure: PH-Wert 4 sofort

1.2 1,5 g Gluconodeltalacton: pH-Wert 4,5 sofort für die Hydrolyse zu Gluconsäure: pH-Wert 4,0 geprüft nach 2 Stunden

1.3 0,46 g Weinsäure: PH-Wert 4,0.

Der Geschmack der Getränke war säuerlich, in 1.1 und 1.3 ähnlich, in 1.2 milder und wurde durch den Inhalt von 3,4 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l nicht beeinträchtigt. Nach Zugabe von 20% Orangensaft bzw. Sauerkirsch-Nektar (1:1) aus Probe 3.1 und 1 Teelöffel Zucker wurden schmackhafte Getränke erhalten.

1a. Dieselbe Probe wie unter 1.2 beschrieben, mit dem Unterschied, daß der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt im fertigen Getränk auf 10,3 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l erhöht wurde durch Anwendung von 0,7 g eines Citronensäure- $\text{FeSO}_4$ -Gemisches (hergestellt aus 48,5 g Citronensäure und 1,5 g  $\text{FeSO}_4$ ) in dem der  $\text{FeSO}_4$ -Gehalt 21 mg betrug. Es wurde ein Gemisch von 1,5 g Gluconodeltalacton mit 0,4 g Citronensäure und 0,7 g des Citronensäure- $\text{FeSO}_4$ -Gemisches im Flascheninhalt gelöst.

Ergebnis der Probe: Keine weitere Geschmacksbeeinträchtigung durch die Erhöhung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalts von 3,4 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l bis auf 10,3 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l.

2. Probe mit Trinkwasser: Erhöhung des  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalts im Trinkwasser mit einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt von 90 mg/l um 200 mg/l auf 290 mg/l, sowie Anreicherung des Wassers mit Ascorbinsäure (Vitamin C) auf 100 mg/l, durch Zugabe von  $\text{CaCO}_3$  und Ascorbinsäure, mit zusätzlichem Citronensäurezusatz in ein Citronensäure- $\text{FeSO}_4$ -Gemisch. In 20 g eines Citronensäure- $\text{FeSO}_4$  Gemisches (hergestellt aus 48,5 g Citronensäure und 1,5 g  $\text{FeSO}_4$  für 44 l Trinkwasser mit einem PH-Wert 3,5) darin 19,4 g Citronensäure und 0,6 g  $\text{FeSO}_4$  (220,8 mg  $\text{Fe}^{2+}$ ) für 17,6 l Trinkwasser wurden zusätzlich 8,8 g  $\text{CaCO}_3$  (3520 mg  $\text{Ca}^{2+}$ ), 1,8 g Ascorbinsäure und 11,3 g Citronensäure für die Reaktion von  $\text{CaCO}_3$  mit Citronensäure zu Calciumcitrat, eingeführt. Es wurde 41,9 g eines Gemisches für 17,6 l Wasser erhalten, darin 105,4 mg  $\text{Fe}^{2+}$ , 3520 mg  $\text{Ca}^{2+}$  und 1,8 g Ascorbinsäure.

Von dem Gemisch wurden 1,2 g für 1/2 l Wasser entnommen und in ein 1 l-Gefäß mit Volumeneinteilung bis auf 500 ml mit Trinkwasser aufgefüllt. Das Gemisch löste sich mit  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung vollkommen auf (pH-Wert 4). Nach Zugabe von 400 ml Vaihinger Johannisbeernektar aus Probe 3.2 und 20 g Zucker wurde ein schmackhaftes Getränk (pH-Wert 3,5), mit einem Gehalt von ca. 5,8 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l, angereichert mit ca. 100 mg  $\text{Ca}^{2+}$ /l und ca. 50 mg Vitamin C/l, erhalten.

3. Proben mit Trinkwasser-Fruchtsaftgemischen (im Handel erhältlichen Nektaren):

3.1 In 0,75 l Vaihinger Sauerkirschnektar, einem säuerlichen Getränk, beträgt der Ausgangs PH-Wert ca. 3,5, der Wassergehalt 0,375 l (50%).

Es wurde 0,3 g des Gemisches 48,5 g Citronensäure + 1,5 g  $\text{FeSO}_4$  (552 mg  $\text{Fe}^{2+}$ ) mit 3,3 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /0,75 l (4,4 mg/l) im Nektargetränk aufgelöst.

In 0,375 l Wasser beträgt der  $\text{HCO}_3^-$  Gehalt ca 123,75 mg, wofür theoretisch 0,13 g Citronensäure benötigt wird. Mit 0,3 g Citronensäure wurde ein Überschuß von 0,17 g Citronensäure (130%) in die Wasserbasis des Nektars eingeführt. Der pH-Wert erniedrigte sich auf 3,0–3,5.

Der Geschmack des Getränks wurde verbessert (herzhafter), benötigte aber einen kleinen Zuckerzusatz.

3.2 In 0,75 l Vaihinger Johannisbeernektar beträgt der Ausgangs pH-Wert auch ca. 3,5, der Wassergehalt 68% – 0,5 l, darin ca. 165 mg  $\text{HCO}_3^-$  dafür theoretisch 0,17 g Citronensäure. Mit Einführung von 0,3 g des Gemisches wie unter 3.1 wurde ein Überschuß von 0,13 g Citronensäure (76%) in die Wasserbasis eingeführt.

Geschmack: sehr gut, durch die Einführung von 4,4 mg/l  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen nicht beeinträchtigt.

3.3 Es wurde ein Gemisch 47 g Citronensäure mit 3,0 g  $\text{FeSO}_4$  hergestellt. Nach Auflösen von 0,3 g dieses Gemisches wie unter 3.1 und 3.2 wurde der  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationengehalt in den Nektargetränken auf ca. 8,8 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l verdoppelt.

Es wurde keine Geschmacksbeeinträchtigung, sondern nach kleinem Zuckerzusatz (2 Teelöffel) sogar eine Geschmacksverbesserung festgestellt.

3.4 Weitere Proben mit Vaihinger Sauerkirschnektar-Feststellung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen-Grenzwertes ohne Geschmacksbeeinträchtigung des Getränks.

Für diese Probenreihe wurde eine Lösung von 3 g  $\text{FeSO}_4$  (entspricht 1104 mg  $\text{Fe}^{2+}$ ) in 110 ml einer Citronensäurelösung mit einem pH-Wert von 3,5 (1,1 g Citronensäure in 1 l Trinkwasser) hergestellt. 0,1 ml dieser Lösung entspricht 1 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l Getränk. Einführend wurde der Flascheninhalt (0,75 l in einem Meßgefäß mit einem Volumen von 1000 ml) mit 0,7 ml dieser Lösung vermischt, was einem Gehalt von 9,3 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l Nektargetränk entspricht. Es wurde keine Geschmacksbeeinträchtigung festgestellt. Danach wurden aus der höher beschriebenen Lösung in das Nektargetränk zusätzlich eingeführt:

		Fe <sup>2+</sup> -Gehalt [mg/l]	Geschmack
0,4 ml	(insgesamt 1,1 ml)	14,7	unverändert
0,4 ml	(insgesamt 1,5 ml)	20,0	unverändert
0,5 ml	(insgesamt 2,0 ml)	26,6	unverändert
0,5 ml	(insgesamt 2,5 ml)	33,3	unverändert
0,6 ml	(insgesamt 3,1 ml)	41,3	unverändert, sehr leichter metallischer Nachgeschmack
0,6 ml	(insgesamt 3,7 ml)	49,3	unverändert, leichter metallischer Nachgeschmack
1,0 ml	(insgesamt 4,7 ml)	62,7	leichter metallischer Nachgeschmack
1,0 ml	(insgesamt 5,7 ml)	76,0	beeinträchtigt, metallischer Nachgeschmack

#### 4. Proben mit löslichem Früchtetee-pulver:

4.1 Die erste Probe wurde mit einem Früchtetee-Granulat "Wildfruchttee-Getränk", 400 g für ca. 6,6 l Getränk (60,6 g/l Getränk) durchgeführt. Es wurden 60,6 g des Granulats im Mörser zerrieben und ohne Citronensäurezusatz, der im Granulat schon neben Zucker, Traubenzucker, Hibiskusextrakt, Hagebuttenextrakt, Aroma und Vitamin C enthalten ist, mit nur 0,5 g des Gemisches 48,5 g Zitronensäure mit 1,5 g FeSO<sub>4</sub>, darin 15 mg FeSO<sub>4</sub> (5,52 mg Fe<sup>2+</sup>), innig vermischt. Aus dem Gemisch wurden 15 g entnommen und in einem Glas heißen Wassers und eine zweite Portion in einem Glas kalten Wassers gelöst, wobei eine Schäumung von CO<sub>2</sub>-Ausscheidung beobachtet wurde.

In beiden Getränken mit rosiger Farbe betrug der pH-Wert 3,5, der Fe<sup>2+</sup>-Gehalt ca. 5,5 mg Fe/l.

Der Geschmack der Fe<sup>2+</sup>-Kationen enthaltenden Getränke im Vergleich mit demselben Getränk ohne Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt war unverändert sehr gut.

Im Produktionsprozeß müßte die eingeführte Citronensäure (ca. 110 g für 100 l Getränk in 6,06 kg Pulver) mit 1,5 g FeSO<sub>4</sub> vermischt werden, um in 1 l Getränk 5,5 mg Fe<sup>2+</sup>/l einzuführen (für ca. 10 mg Fe<sup>2+</sup>/l–2,7 g FeSO<sub>4</sub> zu 110 Citronensäure).

4.2 Nach Verdoppelung des Fe<sup>2+</sup> Gehaltes auf ca. 11 mg Fe<sup>2+</sup>/l Getränk (Zugabe von 1,0 g des Gemisches 48,5 g Citronensäure mit 1,5 g FeSO<sub>4</sub> zu 60 g Pulver) war der Geschmack unverändert gut.

5. Probe mit in heißem Wasser löslichem Kaffeepulver: Es wurde festgestellt, daß für 1 l Kaffeetrunk mit gutem Geschmack ca. 16 g benötigt wird. Der Ausgangs-pH-Wert des Kaffeetrunks beträgt 4,5–5. 16 g des Granulats wurde im Mörser zerrieben und mit 0,8 g eines Citronensäure-FeSO<sub>4</sub>-Gemisches (48,5 g Citronensäure mit 1,5 g FeSO<sub>4</sub>), darin 24 mg FeSO<sub>4</sub> (entspricht 8,8 mg Fe<sup>2+</sup>/l und 0,77 g Citronensäure), innig vermischt. Aus dem Gemisch wurde eine Portion von 4,2 g in einem 1/4 l Gefäß mit 250 ml heißen Wassers gelöst. Der pH-Wert des Kaffeetrunks erniedrigte sich auf 3,5–4. Nach Zuckerzusatz wurde ein Kaffeetrunk mit gehobenem Geschmack erhalten.

6. Probe mit normalem Kaffeepulver (nur teilweise löslich): In ein Glasgefäß für die Herstellung von Kaffee und Tees mit einem Volumen von 1 l, auf dem eine Volumeneinteilung für 1/4 l, 1/2 l, 3/4 l und 1 l angebracht wurde, mit einer von oben nach unten herabschiebbaren dichten Siebvorrichtung, wurde ein Gemisch von 40 g Kaffeepulver für 1 l Kaffeetrunk (vermischt mit 0,8 g des Gemisches 48,5 g Citronensäure mit 1,5 g FeSO<sub>4</sub>) in das Gefäß eingeführt und mit 1 Liter fast kochend heißen Wassers übergossen. Nach ein paar Minuten wurde die Siebvorrichtung von oben nach unten verschoben und 1 Liter eines klaren Kaffeetrunks mit einem pH-Wert von ca. 4,0, mit einem Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt von ca. 8,8 mg/l erhalten.

Das Getränk hatte nach dem Süßen im Vergleich mit normalem Kaffee (ohne den Zusatz von Citronensäure mit FeSO<sub>4</sub>) einen gehobenen, besseren Geschmack, der durch den Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt nicht beeinträchtigt wurde.

7. Proben mit Früchtetee-gemischen: Aus 4 Aufgußbeuteln eines Hagebuttentees (für 1 l Früchtetee) wurde der Inhalt (16 g) ausgeschüttet und mit 0,7 g des Gemisches 48,5 g Citronensäure mit 1,5 g FeSO<sub>4</sub> vermischt. Einführend wurde festgestellt, daß für Hagebuttentee (1/4 l aus 4 g in einem Aufgußbeutel) der pH-Ausgangswert 4,5 beträgt, was einen verminderten Citronensäureverbrauch erforderlich macht.

Es wurde 16,7 g eines Gemisches mit Hagebuttentee erhalten. Aus dem Gemisch wurde 8,35 g (Portion für 1/2 l Tee) entnommen und in das in Probe 6 beschriebene Gefäß eingeführt, wonach bis zu einem Volumen von 0,5 l kochend heißes Wasser eingeführt wurde. Nach dem Herunterschieben der Siebvorrichtung wurden 2 Gläser eines intensiv roten, klaren Hagebuttentees mit einem pH-Wert von 3,5 und einem Gehalt von 7,7 mg Fe<sup>2+</sup>/l erhalten. Das Getränk wurde gesüßt. Ein Glas wurde heiß genossen und das zweite Glas im Kühlschrank abgekühlt. Beide Getränke, ob heiß oder kalt, hatten einen sehr guten erfrischenden Geschmack, der durch den Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt nicht beeinträchtigt wurde.



7a. Dieselbe Probe wie unter 7 aber mit nur 3 Beutelinhalten (12g). Der Geschmack des Hagebuttenteegetränks war weiterhin sehr gut, aber weniger intensiv als aus 4 Aufgußbeuteln.

7.1 Dieselbe Probe wie unter 7, aber mit Meßmer Früchtetee (Früchtenmischung).

7.2 Dieselbe Probe wie unter 7, aber mit Meßmer "Südschrezauber" (Mango, Maracuja).

7.3 Dieselbe Probe wie unter 7, aber mit Meßmer Waldbeere (Brombeere, Himbeere).

7.4 Dieselbe Probe wie unter 7, aber mit Teekanne Früchte Fixfrutta – (verschiedene Früchtesorten).

Es wurden nach dem Süßen Früchteteegetränke verschiedener Geschmacksrichtungen, mit verbessertem Geschmack als bei normalem Verbrauch, gewonnen.

Für die Produzenten wäre die Portionierung der beschriebenen Früchtetee-Citronensäure-FeSO<sub>4</sub>-Gemische, für je 1/4 Liter (1 Glas) Getränk in eine entsprechende Verpackung eventuell mit Tee-Ersparnis denkbar. Die Aufgußbeutel könnten weiterhin auch Anwendung finden.

Die Früchtetee-Citronensäure-FeSO<sub>4</sub>-Gemische hatten bei Anwendung eines mit 100 mg Vitamin C angereicherten Citronensäure-FeSO<sub>4</sub>-Gemisches einen unverändert guten Geschmack.

8. Einführung von Fe<sup>2+</sup>-Kationen in einen zugänglichen Orangenlimonadengrundstoff zur Herstellung von Orangenlimonaden.

Für die Forschungen wurde durch einen Produzenten von Limonadengrundstoffen eine Probe eines Grundstoffes für die Orangenlimonadenherstellung (ohne Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt) zugestellt. Für die Herstellung von Orangenlimonaden beträgt der Verbrauch 20 g Limonadengrundstoff für 1 Liter Limonade.

Einführend wurde festgestellt, daß nach der Zugabe von 980 ml Trinkwasser zu 20 g des Limonadengrundstoffes mit Aufschäumen (CO<sub>2</sub>-Ausscheidung aus dem HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gehalt des Wassers durch den Citronensäuregehalt im Limonadengrundstoff) ein sehr schmackhaftes Getränk mit einem pH-Wert von 3,5 erhalten wird.

Es wurde eine klare, gelbliche Lösung von 3 g chemisch reinen FeSO<sub>4</sub> (mit einer grünlichen Färbung) in 107 ml mit Citronensäure angesäuertem Wasser (pH-Wert 3,5) hergestellt. 0,1 ml dieser Lösung entspricht 1 mg Fe<sup>2+</sup>.

In ein Gefäß mit Volumeneinteilung bis 1000 ml wurde je 20 g des Limonadengrundstoffes eingeführt und mit 0,1 bis 1 ml der FeSO<sub>4</sub>-Lösung innig vermischt und danach mit Trinkwasser bis auf 1000 ml aufgefüllt.

Es wurden sehr schmackhafte Limonaden mit 1–10 mg Fe<sup>2+</sup>/l erhalten, die durch den Limonadenproduzenten zusätzlich mit Kohlensäure versetzt werden.

Eine Probe des Limonadengrundstoffes mit 5 mg Fe<sup>2+</sup>-Gehalt wurde in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt. In der Probe wurde nach 2 Wochen keine Veränderung festgestellt.

Beim Produzenten des Limonadengrundstoffes sind auch andere technologische Lösungen für die Einführung von Fe<sup>2+</sup>-Kationen in den Limonadengrundstoff denkbar, die in der Patentbeschreibung angegeben wurden.

9. Herstellung von Orangenlimonaden aus mit Fe<sup>2+</sup>-Kationen angereichertem Orangenlimonadengrundstoff auf Mineral- Heilwasserbasis ("Hirschquelle" und "Römerquelle")

9.1 Für 0,75 l "Hirschquelle" beträgt der Verbrauch des Limonadengrundstoffes 15 g, darin ca. 0,825 g Citronensäure. Für das Mineralwasser "Hirschquelle" mit einem HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gehalt von 1314 mg/l beträgt der Verbrauch von Citronensäure theoretisch 1,1 g/0,75 l plus ein Citronensäureüberschuß von ca. 0,7 g, um einen pH-Wert von 3,5 zu erreichen.

Zu 15 g Limonadengrundstoff muß für "Hirschquelle" noch 1 g Citronensäure hinzugefügt werden.

Es wurden 3 Portionen je 15 g des Limonadengrundstoffes mit unterschiedlichem Gehalt an Fe<sup>2+</sup>-Kationen hergestellt:

9.1.1 15 g plus 0,5 ml einer Lösung 1 g FeSO<sub>4</sub> plus 109 ml Wasser mit Citronensäure (pH 3,5)

– entspricht 2,2 mg Fe<sup>2+</sup>/l Limonade

9.1.2 15 g plus 0,4 ml einer Lösung 3 g FeSO<sub>4</sub> plus 107 ml Wasser mit Citronensäure (pH 3,5)

– entspricht 5,3 mg Fe<sup>2+</sup>/l Limonade

9.1.3 15 g plus 0,7 ml einer Lösung 3 g FeSO<sub>4</sub> plus 107 ml Wasser mit Citronensäure (pH 3,5)

– entspricht 9,3 mg Fe<sup>2+</sup>/l Limonade

In ein Gefäß mit Volumeneinteilung wurden je 15 g der 3 Limonadengrundstoffe, mit unterschiedlichem Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt eingeführt, je 1 g Citronensäure und je 7g Zucker hinzugefügt, dann mit 727 ml "Hirschquelle" unter Mischen bis zu einem Volumen von 750 ml aufgefüllt, und schnell in die Flasche zurück eingefüllt.

Es wurden 3 orangefarbene Limonaden, pH-Wert 3,5, mit hohem Ca<sup>2+</sup> – (216,5 mg/l "Hirschquelle") und K<sup>+</sup> – (15,5 mg/l "Hirschquelle") Gehalt, angereichert mit Fe<sup>2+</sup>-Kationen, von einem hohem gesundheitlichem Wert, mit sehr gutem Geschmack, erhalten.

9.2 Mineralwasser- Heilwasser "Römerquelle" als Wasserbasis.

Dieses Mineralwasser enthält Ca<sup>2+</sup> 417 mg/l, Mg<sup>2+</sup> 63,2 mg/l, K<sup>+</sup> 2,1 mg/l, Na<sup>+</sup> 12,1 mg/l ("streng Kochsalzarm").

Aus diesem Mineralwasser wurde eine Orangenlimonade mit einem Fe<sup>2+</sup>-Gehalt von 9,3 mg Fe<sup>2+</sup>/l hergestellt. Da der HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gehalt nur 967 mg/l beträgt, (0,9 g Citronensäure/ 0,75 l theoretisch), wurde in 15 g des mit 9,3 mg Fe<sup>2+</sup>/l angereicherten Limonadengrundstoffes anstatt zusätzlich 1 g nur 0,8 g Citronensäure hinzugefügt, außerdem, wie bei "Hirschquelle", 7 g Zucker, danach mit 729 ml "Römerquelle" unter Mischen auf 750 aufgefüllt und in die Flasche zurück eingeführt.

Es wurde eine sehr schmackhafte Limonade (pH-Wert 3,5) von hohem gesundheitlichen Wert erhalten.

10. Proben zur Herstellung von Limonadengrundstoffen für Zitronenlimonaden: Es wurde versucht, ähnlich wie für den Orangenlimonadengrundstoff wäßrige Konzentrate der Bestandteile der Zitronenlimonade (Citronensäure, Zucker oder/und Fruchtzucker oder Süßstoff, sowie der Zitronenessenz – 1 ml/l Zitronenlimonade mit zusätzlichem Gehalt von Fe<sup>2+</sup>-Kationen (ab 6,6 mg Fe<sup>2+</sup>/l Zitronenlimonade als konzentrierte Lösung eines Fe-(II)-Salzes) herzustellen, wobei ähnlich wie für die Orangenlimonade die Anwendung von 20 g des Konzentrats/l Fertiggetränk angestrebt wurde. Für 5 l Fertiggetränk wurden verschiedene Bestandteile in 100 g einer wäßrigen, konstanten Emulsion untersucht, wobei berücksichtigt wurde, daß bei der Limonadenherstellung eventuell zusätzlich Zucker eingeführt

werden muß, wenn nur schwer in Wasser löslicher Zucker als Süßmittel vorhergesehen ist.

Für 5 l Zitronenlimonade auf Trinkwasserbasis beträgt der Zitronensäuregehalt für den pH-Wert ca. 3,5 im Fertiggetränk ca. 5,5 g. Bei Anwendung von Zitronensäure-FeSO<sub>4</sub> Gemischen mußte der FeSO<sub>4</sub>-Gehalt in diesen Gemischen berücksichtigt werden und entsprechend größere Mengen der Gemische in das Konzentrat eingeführt werden.

10.1 Es wurden zwei konzentrierte Lösungen nachfolgender Zusammensetzung hergestellt:

10.1.1 3 g eines Gemisches (aus 48,5 g Citronensäure und 1,5 g FeSO<sub>4</sub>), darin 89,7 mg FeSO<sub>4</sub> - 33 mg Fe<sup>2+</sup>/l und 2,9 g Citronensäure, 2,6 g Citronensäure, 49,4 ml Wasser, 5 ml Zitronenessenz, 40 g Zucker

10.1.2 3 g eines Gemisches (aus 48,5 g Citronensäure und 1,5 g FeSO<sub>4</sub>), darin 89,7 mg FeSO<sub>4</sub> - 33 mg Fe<sup>2+</sup>/l und 2,9 g Citronensäure, 2,6 g Citronensäure, 39,4 in' Wasser, 5 ml Zitronenessenz, 50 g Zucker, die konstante Emulsionen mit der Zitronenessenz bildeten.

In der konzentrierten Lösung 10.1.2 löste sich der Zucker zwar erst nach etwa 30 Minuten, aber auch vollkommen auf. Es wurde keine Zitronenessenz-Ausscheidung festgestellt.

Diese Essenz könnte als Limonadengrundstoff (20 g/l Fertiggetränk), aber mit zusätzlicher Einführung von Zucker bei der Herstellung einer Zitronenlimonade mit einem Fe<sup>2+</sup>-Kationengehalt von 6,6 mg/l Anwendung finden.

10.2 Es wurde eine konzentrierte wäßrige Lösung wie unter 10.1.2, aber mit 5,6 g desselben Citronensäure-FeSO<sub>4</sub>-Gemisches (darin 167,3 mg FeSO<sub>4</sub> - 12,3 mg Fe<sup>2+</sup>/l) hergestellt.

Die Emulsion hatte eine ähnliche Beschaffenheit.

10.3 Es wurde eine Emulsion (10 g/l Limonade) hergestellt, in der der Zucker mit einer Süßstofflösung (125 ml der Lösung entspricht 1650 g Zucker) ersetzt wurde: 5,6 g aus dem Gemisch wie unter 10.1 (12,3 mg Fe<sup>2+</sup>/l), 24,1 ml Wasser, 15,2 ml Süßstofflösung (entspricht 200,6 g Zucker für 5 l Limonade), 5,0 ml Zitronenessenz.

Diese Lösung war nicht stabil, wurde intensiv gelb und bildete keine konstante Emulsion. Ergebnis negativ.

10.4 Es wurde eine konstante Emulsion mit einem Gehalt von 4,5 g (aus dem Gemisch wie unter 10.1 mit 9,9 mg Fe<sup>2+</sup>/l), 1,1 g Citronensäure, 89,4 ml Wasser, 5,0 ml Zitronenessenz, 100,0 g Fruchtzucker (entspricht 200 g Zucker), davon 40 g/l Zitronenlimonade, ohne Zuckerzusatz, hergestellt. In dieser Emulsion ist eine zusätzliche Lösung von Fruchtzucker möglich. Es wird aber eine doppelte Menge des Limonadengrundstoffes im Vergleich mit dem nur Zucker enthaltenden Limonadengrundstoff benötigt.

11. Proben der Herstellung von Zitronenlimonaden aus den unter 10 beschriebenen Limonadengrundstoffen. Vergleich mit der herkömmlichen Methode:

11.1 Herkömmliche Methode (aus Trinkwasser): 1 Liter Zitronenlimonade mit 1,1 g Zitronensäure, 40 g Zucker, 1 ml Zitronenessenz (ohne Fe<sup>2+</sup>-Kationen-Zusatz), aber ohne Kohlensäure Zusatz. Der Zuckerzusatz wurde mit 40 g schätzungsweise angenommen.

11.2 Einführung in ein Gefäß mit einem Volumen von 1000 ml:

11.2.1 20 g der Emulsion aus Probe 10.2, darin 10 g Zucker, 1 ml Zitronenessenz, 12,3 mg Fe<sup>2+</sup>/l, zusätzlich 30 g Zucker, aufgefüllt mit Trinkwasser auf 1000 ml.

11.2.2 40 g der Emulsion aus Probe 10.4, darin 20 g Fruchtzucker (ersetzt 40 g Zucker), 1 ml Zitronenessenz, 9,9 mg Fe<sup>2+</sup>/l, aufgefüllt mit Trinkwasser auf 1000 ml.

Es wurde in geschmacklicher Hinsicht kein Unterschied für die Produkte aus den Proben 11.1, 11.2.1 und 11.2.2 festgestellt.

12. Proben zur Feststellung des Fe<sup>2+</sup>-Kationen-Grenzwertes für Coca-Cola®, ohne Beeinträchtigung des Geschmacks der Limonade: Für diese Probenserie wurde ein Gemisch von 1 g FeSO<sub>4</sub> mit 10 g Zucker (darin 368 mg Fe<sup>2+</sup>/11g) hergestellt. 3 g dieses Gemisches entspricht 100 mg Fe<sup>2+</sup>/l. Die Proben wurden mit Coca-Cola®, Flascheninhalt 0,33 l, durchgeführt.

In je 0,33 l Coca-Cola® wurde aus dem Gemisch eingeführt:

Gemisch [g]	Fe <sup>2+</sup> -Gehalt [mg/l]	Geschmack
0,1	10,0	unverändert
0,3	30,0	unverändert
0,5	50,0	unverändert
0,7	70,0	leicht metallisch
0,8	80,0	leicht metallisch
1,0	100,0	beeinträchtigt, metallisch

13. Proben zum Vergleich von Eisen(II)Sulfat und Eisen(II)Gluconat als Fe<sup>2+</sup>-Kationen-Spender für wäßrige Getränke:

Für diese Proben wurden zwei Gemische von Zucker mit Ascorbinsäurezusatz und Eisen(II)Sulfat bzw. Eisen(II)Gluconat hergestellt, die für zwei aus Orangenlimonadengrundstoff angefertigte Orangenlimonaden bestimmt wurden.

13.1 Gemisch mit Eisen(II)Sulfat: 9,7 g Zucker, 0,3 g Eisen(II)Sulfat (entspricht 11 0,4 mg Fe<sup>2+</sup>), 1 g Ascorbinsäure.

13.2 Gemisch mit Eisen(II)Gluconat: 9,12 g Zucker, 0,88 g Eisen(II)Gluconat (entspricht 110,0 mg Fe<sup>2+</sup>), 1 g Ascorbinsäure. In je 10 g des Orangenlimonadengrundstoffes für 0,5 l Limonade wurde je 0,5 g der oben angegebenen Gemische eingeführt und in einem Gefäß mit Volumeneinteilung bis auf 500 ml mit Trinkwasser aufgefüllt und vermischt. Es wurden zwei Limonaden mit einem Gehalt von jeweils 10 mg Fe<sup>2+</sup>/l Limonade

erhalten und ihr Geschmack verglichen. Es wurde kein wesentlicher Unterschied festgestellt. Die Limonade mit Eisen(II)Gluconat war milder im Geschmack.

Mit der Einführung von 27,2 mg  $\text{FeSO}_4^{2+}$ /l Limonadengetränk wird der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anionengehalt um ca. 17,2 mg/l auf ca. 39 mg/l in der Wasserbasis (mit einem Gehalt von 22,0 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ ) erhöht. Daneben enthält 1 l Limonade mit einem pH-Wert von 3,5 ca. 1000 mg organischer Citratanionen von der eingeführten Citronensäure. Mit der Einführung von 80 mg Eisen(II)Gluconat/l (10 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l) werden in die Wasserbasis 70 mg/l organischer Gluconatanionen neben ca. 1000 mg organischer Citratanionen zusätzlich eingeführt.

#### Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von allgemein zugänglichen stabile  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltenden wäßrigen Getränken auf Trink-, Quell-, Tafel- oder Mineralwasser-Basis, durch Auflösen eines Fe-(II)-Salzes in der Wasserbasis solcher Getränke wie schwarzer Kaffee, Fruchtttees, Trinkwasser- Fruchtsaft- Gemische und Limonaden, wie auch in der Wasserbasis selbst, wobei der optimale  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationengehalt, in den Getränken 0,1–20 mg/l, optimal 2–10 mg/l beträgt und die Stabilität der  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen in den Getränken dadurch erreicht wird, daß das Auflösen des Fe-(II)-Salzes in der Wasserbasis im sauren Medium, bei einem pH-Wert 2–5, optimal 3–4, erfolgt, alternativ durch vorheriges Auflösen in der Wasserbasis von Säure(n), optimal von Lebensmittelsäuren, wie Zitronen- oder/und Gluconsäure oder auch von Phosphorsäure, oder durch Auflösen in der Wasserbasis der Getränke eines Gemisches des Fe-(II)-Salzes mit Citronensäure und Zucker oder Fruchtzucker und Süßstoff in Pulverform, das eventuell auch Ascorbinsäure und Carbonate des Calciums oder/und Magnesiums oder/und des Kaliums enthalten kann, oder durch Einführung in die Wasserbasis konzentrierter wäßriger Lösungen eines Fe-(II)-Salzes mit Lebensmittelsäuren, wobei als Fe-(II)-Salz ein anorganisches oder organisches Fe-(II)-Salz Anwendung finden kann, zusätzlich **dadurch gekennzeichnet**, daß

1. Für die Herstellung von stabile  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltende Getränke, wie Trinkwasser, Mineralwasser, schwarzer Kaffee, Fruchtttees, Trinkwasser-Fruchtsaft-Gemische und Limonaden, die alternativ auf Trink- oder Mineralwasserbasis hergestellt werden, wobei für Fruchtlimonaden, wie Orangen- oder Zitronenlimonaden als Säuerungsmittel Citronensäure, dagegen für Coca-Cola® Phosphorsäure als Säuerungsmittel dient, weitere Modifikationen des Verfahrens angewandt werden, zwecks Vereinfachung der gewerblichen Nutzbarmachung der Erfindung beim Produzenten und beim Verbraucher, die darauf beruhen, daß für die Herstellung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltende Getränke Fe-(II)-Salz-Lebensmittelsäure(n)-Gemische ohne Zucker in Pulverform mit eventuellem Zusatz von Ascorbinsäure und für Trinkwasser eventuell auch mit Zusatz von Carbonaten des Calciums oder/ und Magnesiums oder/und des Kaliums, beziehungsweise konzentrierte Fe-(II)-Salz-Säure(n)-Lösungen entsprechender Zusammensetzung, in denen neben dem Fe-(II)-Salz Citronensäure oder Phosphorsäure enthalten sind, vorbereitet werden, wobei die pulverförmigen Fe-(II)-Salz-Säure(n)-Gemische in solchen Getränken wie Trinkwasser, Mineralwässer, Trinkwasser-Fruchtsaft-Gemische (Nektare) unmittelbar gelöst werden, dagegen für solche Getränke, wie Kaffee und Fruchtttees, die pulverförmigen Fe-(II)-Salz-Säure(n)-Gemische, günstig ein Fe-(II)-Salz-Citronensäure-Gemisch entsprechender Zusammensetzung mit den festen, in fein zerkleinerter oder Pulverform vorliegenden Grundstoffen für diese Getränke, vermischt und portioniert werden und dann gemeinsam mit den in kaltem oder heißem Wasser löslichen oder nur teilweise löslichen Bestandteilen dieser Grundstoffe in der Trinkwasserbasis für diese Getränke gelöst werden und die konzentrierten Fe-(II)-Salz-Citronensäure- beziehungsweise Phosphorsäure-Lösungen mit den Grundstoffen für die Herstellung von Orangenlimonaden beziehungsweise Coca-Cola® vermischt werden und dabei die gewünschte Menge der  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen in diese Grundstoffe eingeführt wird, wonach aus diesen Grundstoffen, die alternativ auch im Rahmen der Grundstoffproduktion hergestellt werden können, mit entsprechenden Mengen von Trink- oder Mineralwasser die  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltenden Limonaden hergestellt werden, wobei für Coca-Cola® und Nektargetränke ohne oder mit nur geringer Beeinträchtigung des Geschmacks dieser Getränke, der  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationengehalt bis auf 70–100 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l für Coca-Cola® bzw. bis auf 40–70 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l für Nektargetränke erhöht werden kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für das Auflösen eines Fe-(II)-Salz-Säure(n)-Gemisches in der Wasserbasis der in Anspruch 1 aufgeführten Getränke, Gemische eines organischen oder anorganischen Fe-(II)-Salzes mit Lebensmittelsäuren in Pulverform, wie Citronensäure oder/und Weinsäure, oder ein Gemisch von Citronensäure mit Gluconodeltalacton, welches im wäßrigem Medium des Getränks zu Gluconsäure hydrolysiert, Anwendung findet.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß eine entsprechende Menge eines Fe-(II)-Salz-Lebensmittelsäure(n)-Gemisches, günstig eines Gemisches mit Citronensäure in dem die mit einem Überschuß angewandte Citronensäure vom  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt in der Wasserbasis und der Fe-(II)-Salz-Gehalt vom gewünschten  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen-Gehalt im Getränk abhängig ist, mit einer entsprechenden Menge eines in heißem oder kaltem Wasser löslichen Kaffee- oder Fruchtteteepulvers vermischt und portioniert wird, aus dem nach dem Auflösen in einer Portion heißen oder kalten Trinkwassers ein  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltendes Kaffee- oder Fruchtteteegetränk erhalten wird, wobei bei der Herstellung von schon Citronensäure enthaltenden wasserlöslichen Fruchtteteepulvern oder -granulaten an Stelle der reinen Citronensäure das Citronensäure-Fe-(II)-Salz-Gemisch Anwendung findet.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß ein Fe-(II)-Salz-Lebensmittelsäure(n)-Gemisch, günstig ein Gemisch mit Citronensäure mit nur teilweise löslichem, schwarzem, gemahlenem Kaffee oder mit einem fein zerkleinerten Fruchttetee innig vermischt und dann portioniert wird, wobei aus der hergestellten Portion des Kaffee-Citronensäure-Fe-(II)-Salz-Gemisches oder des Fruchttetee-Citronensäure-Fe-(II)-Salz-Gemisches, nach Übergießen mit einem entsprechenden Volumen von heißem Wasser nach dem Filtrie-

ren ein stabile  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltendes Kaffee- oder Fruchteegetränk erhalten wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß die  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltenden Kaffee- oder Fruchteegetränke aus in Aufgußbeuteln portionierten Citronensäure-Fe-(II)-Salz-Gemischen mit Kaffee oder Fruchteees nach Übergießen mit einem bestimmten Volumen heißen Wassers herausgelöst werden oder entsprechend durch den Produzenten vorbereitete Portionen des Gemisches in ein Gefäß mit einer von oben nach unten herabschiebbaren Siebvorrichtung, eingeführt werden, wobei nach Übergießen der entsprechenden Portion mit heißem Wasser bis zu einem entsprechenden Volumen im Gefäß und Herunterschieben der Siebvorrichtung auf den Boden des Gefäßes, ein klares, heißes stabile  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltendes Kaffee- oder Fruchteegetränk erhalten wird, das beliebig gesüßt werden kann. 5
6. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Gefäß mit der herunterschiebbaren Siebvorrichtung eine Volumeneinteilung vorgenommen wird, was die Herstellung entsprechender Mengen der Getränke mit genauem Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen aus den hergestellten Portionen erleichtert. 10
7. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das heiße  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltende Fruchteegetränk nach Zugabe von Zucker in Flaschen mit einem elastischen Verschuß, zwecks Konservierung unter Vakuum eingefüllt wird und nach dem Erkalten als stabile  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltendes (eisenhaltiges) Eisfruchteegetränk angeboten wird. 15
8. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß für die Herstellung von stabile  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltende Trinkwasser-Fruchtsaftgemische, die im Handel als Nektare angeboten werden, in diesen Getränken zusätzlich ein Citronensäure-Fe-(II)-Salz-Gemisch, günstig Citronensäure mit Fe-Gluconat, gelöst wird, wobei der Gehalt des Fe-(II)-Salzes in diesem Gemisch vom gewünschten Gehalt der  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen im fertigen Getränk und der Gehalt von Citronensäure vom Wassergehalt im Getränk und der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration in der angewandten Wassersorte abhängig ist und berücksichtigt wird, daß der pH-Wert des Nektargetränks optimal ca. 3–3,5 beträgt, oder in das Nektargetränk, in dem der pH-Wert schon ca. 3,5 beträgt, wird eine entsprechende Menge einer Fe-(II)-Salz-Lösung mit einem pH-Wert von ca. 3,5, von der in der Lösung enthaltenen Citronensäure, eingeführt. 20 25
9. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß für die alternative Anwesenheit von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen schon im Limonadengrundstoff für die Herstellung von Orangenlimonaden, eine entsprechende Menge eines Fe-(II)-Salzes, die vom gewünschten stabilen  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationengehalt in der fertigen Limonade abhängig ist, in dem im Limonadengrundstoff enthaltenen Wasseranteil, nach dem Auflösen in diesem der Citronensäure, gelöst wird oder in diesem ein Citronensäure-Fe-(II)-Salz-Gemisch entsprechender Zusammensetzung, abhängig vom gewünschten  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationengehalt in der fertigen Limonade, gelöst wird, oder alternativ wird der hergestellte Limonadengrundstoff mit einer minimalen Menge einer Fe-(II)-Salz-Citronensäure-Lösung, wobei die Menge der Lösung und die Fe-(II)-Salz-Konzentration vom gewünschten  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationengehalt in der fertigen Limonade abhängig ist und ihr pH-Wert günstig 3–3,5 beträgt, vermischt, wonach der Limonadengrundstoff bei der Limonadenherstellung zusätzlich mit Wasser entsprechend verdünnt wird und die Limonade dann mit Kohlensäure, bei einem optimalen PH-Wert von ca. 3,5, versetzt wird. 30 35
10. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß für die Einführung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen schon in den Limonadengrundstoff für die Herstellung von Coca-Cola®, eines wäßrigen Konzentrats mit Phosphorsäure als Säuerungsmittel, Zucker, Zuckerkulör, einem Aroma und Koffein, eine entsprechende Menge eines Fe-(II)-Salzes, günstig  $\text{FeSO}_4$ , abhängig von der gewünschten Menge von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen in der fertigen Coca-Cola® in dem mit Phosphorsäure angesäuerten Wasseranteil des Konzentrats, das eventuell teilweise schon andere Bestandteile des Coca-Cola®-Konzentrats enthalten kann, gelöst wird, wonach die restlichen Bestandteile des Konzentrats hinzugefügt werden, wobei das Fe-(II)-Salz eventuell auch als eine Lösung in Phosphorsäure in den Wasseranteil des Limonadengrundstoffes eingeführt werden kann, aber mit Aufrechterhaltung der Phosphorsäuremenge übereinstimmend mit der Rezeptur für den Coca-Cola®-Grundstoff oder Coca-Cola®, oder alternativ wird das fertige Coca-Cola®-Konzentrat, ähnlich wie in Anspruch 9 für Orangenlimonaden mit einer minimalen Menge einer Fe-(II)-Salz-Phosphorsäurelösung, günstig mit einem PH-Wert wie in der fertigen Coca-Cola®, vermischt, wonach durch Verdünnen mit Wasser und Kohlensäurezusatz die fertige Coca-Cola® hergestellt wird. 40 45
11. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß für die Vereinfachung des technologischen Prozesses für die Zitronenlimonadenherstellung, auch für diese,  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen enthaltende Limonaden, Limonadengrundstoffe, wäßrige, konzentrierte Emulsionen, in denen die für die Zitronensäurelimonade erforderliche Menge von Citronensäure und eines Fe-(II)-Salzes, eventuell als Citronensäure-Fe-(II)-Salz-Gemisch, sowie die Zitronenessenz (1 ml/l Fertiggetränk), Zucker oder/und Fruchtzucker enthalten sind, hergestellt werden, wobei die in den Zitronenlimonadengrundstoff eingeführte Menge des Fe-(II)-Salzes, eventuell als Gemisch mit der Citronensäure von der gewünschten Menge der  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen in der fertigen Zitronenlimonade abhängig ist und die Menge des angewandten Zitronenlimonadengrundstoffes für die Herstellung eines Liters Zitronenlimonade, abhängig von der angewandten Art der Süßung, 20–40 g/l Zitronenlimonade beträgt, wobei eventuell eine zusätzliche Süßung der Limonade notwendig sein kann. 50 55 60 65

- Leerseite -